

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-058587

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 7/02

B65D 65/40

C23C 16/26

(21)Application number : 09-217364

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 12.08.1997

(72)Inventor : KOMATSU HIROYUKI

(54) ANTIOXIDIZING PACKAGING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antioxidizing packaging film preservable for a long period by hermetically sealably packaging an object.

SOLUTION: The packaging film comprises a laminated film obtained by forming a diamond-like carbon film having hydrogen concentration of 50 atomic % or less and oxygen concentration of 2 to 20 atomic % on at least one side surface of a plastic film. Since barrier properties of the oxygen and steam are excellent, if it is used as a packaging film for a disposable body warmer, metal powder, sputtering target, or printed circuit board, it can be preserved for a long period.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-58587

(43)公開日 平成11年(1999)3月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
	7/02		7/02
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平9-217364	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成9年(1997)8月12日	(72)発明者	小松 弘幸 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中嶋 重光

(54)【発明の名称】 酸化防止用包装フィルム

(57)【要約】

【目的】 物品を密封包装し長期に渡って保存可能な酸化防止用包装フィルムを提供する。

【構成】 プラスチックフィルムの少なくとも片面に、水素濃度が50原子%以下であり、かつ、酸素濃度が2～20原子%であるダイヤモンド状炭素膜を形成した積層フィルムからなる。

【効果】 酸素や水蒸気のバリア性に優れるため、使い捨てカイロ、金属粉末、スパッタリングターゲット、プリント回路基板等の包装フィルムとして使用すれば、長期保存が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラスチックフィルムの少なくとも片面に、水素濃度が 50 原子%以下であり、かつ、酸素濃度が 2～20 原子%であるダイヤモンド状炭素膜を形成した積層フィルムからなる酸化防止用包装フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化防止のための包装フィルム、とりわけ冬場の釣り、スキー、スケート、ゴルフ、旅行等で使用される使い捨てカイロ用包装フィルム、粉末冶金やメカニカルロイニング等で使用される金属粉末の包装用フィルム、スパッタリングターゲットやプリント回路基板の包装用フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、使い捨てカイロ、金属粉末、スパッタリングターゲット、プリント回路基板等の、酸化防止を必要とする物品の包装フィルムとしては、ポリオレフィン、ポリアミド等の比較的酸素透過性の低いフィルムが用いられてきている。しかしこれらのフィルムは、長期間の保存を目的とするものではない。

【0003】使い捨てカイロは、鉄粉等の発熱体を不織布等の通気性の良好な内袋に入れ、外袋に上記の酸素透過性の比較的低いフィルムで包装している。使用時には、外袋を破り、内袋を透過した酸素と鉄粉との反応により発生する熱により暖をとれるようになっている。しかしながら、外袋に使用されている包装フィルムは、酸素透過を阻止する性能としてはまだ十分なものではないので、必ずしも長期の保存性はよくない。

【0004】また、粉末冶金やメカニカルロイニング等の原料である金属粉末は、通常金属製の缶に入れて保存されているが、このような缶では、一度開封されると真空引き等の操作を行うことは困難であるので、開封後に流入した空気のため長期間の保存で表面の酸化や水分による粉末の凝集、固化が発生する。

【0005】さらに、スパッタリング用ターゲットでは、希土類金属のような酸化しやすい金属が多く使用されている。このようなターゲットを通常のポリオレフィン製のフィルムで包装して保管すると、ターゲット表面の酸化物層が厚くなるため、スパッタリング直前にこれを除去するための長時間の逆スパッタ操作が必要となるとともに、スパッタリングで成膜した膜質の悪化も引き起こす。

【0006】プリント回路板やチョークコイル等においても、通常のポリオレフィンフィルムで包装して長期間保管されたものは、その金属表面の酸化によりハンダの接着不良が発生し、製作した電子部品の歩留まりが低下する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の問題点を解決するため、物品を密封包装し長期に渡って保存しても、酸

化による性能低下をきたさない酸化防止用包装フィルムを提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、プラスチックフィルムの少なくとも片面に、水素濃度が 50 原子%以下であり、かつ、酸素濃度が 2～20 原子%であるダイヤモンド状炭素膜を蒸着した積層フィルムからなる酸化防止用包装フィルムを提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に関わる酸化防止用包装フィルムは、プラスチックフィルムの少なくとも片面に、水素及び酸素を後述する濃度で含有するダイヤモンド状炭素膜が形成されてなるものである。

【0010】＜プラスチックフィルム＞本発明で用いられるプラスチックフィルム基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィンフィルム；ポリスチレンフィルム；ポリアミドフィルム；ポリカーボネートフィルム；ポリアクリロニトリルフィルム等があげられる。これらのプラスチックフィルム基材は、必ずしも透明である必要はないが、内容物の劣化を目視で確認できる点で、透明であるものが好ましい。

【0011】これらのプラスチックフィルム基材は、延伸フィルムでも未延伸フィルムでも良いが、フィルム表面の平滑性は可能な限り高い方が好ましい。表面平滑性が低いと、ガスバリアー性が低下するおそれがある。具体的には、表面粗さを表す R_{max} （山と谷の差の最大値）が $0.05\mu m$ 以下が好ましく、さらに $0.01\mu m$ 以下が好ましい。

【0012】また、後述するダイヤモンド状炭素膜の上記プラスチックフィルム基材表面への密着性を高めるために、必要に応じて、該基材表面を脱脂、脱水のための洗浄処理、真空容器内における He 等の不活性ガスや酸素ガス等の活性ガスを用いるプラズマ処理などの公知の表面処理を行っても良い。

【0013】＜ダイヤモンド状炭素膜＞本発明でいうダイヤモンド状炭素膜とは、非晶質のダイヤモンドライクカーボンであり、ダイヤモンド、グラファイト、ポリマーの各成分を含んでいる。このダイヤモンド状炭素膜は、これらの成分の混合する割合で性質が異なり、高い硬度を有するダイヤモンド状炭素膜であっても必ずしも、水蒸気や酸素等のガスバリア層として働くわけではない。

【0014】本発明では、水蒸気や酸素等のガスバリア性に優れた炭素膜として、水素濃度が好ましくは 50 原子%以下、より好ましくは 45 原子%以下、さらに好ましくは 40 原子%以下であり、かつ、該ダイヤモンド状炭素膜に含まれる酸素濃度が好ましくは 2～20 原子%、より好ましくは 2～15 原子%、さらに好ましくは

2～10原子%であるようなダイヤモンド状炭素膜が用いられる。

【0015】このようなダイヤモンド状炭素膜を形成する方法としては、イオンプレーティング法やスパッタリング法、たとえばイオンビームスパッタリング等の物理蒸着法や、プラズマCVD (Chemical Vapour Deposition)、マイクロ波CVD、高周波CVD等の方法があげられる。

【0016】上記の方法では、成膜装置内で原料ガスがプラズマ励起される。そのための手段としては、例えば、直流を印加してプラズマ分解する方法；高周波を印加してプラズマ分解する方法；マイクロ波放電によってプラズマ分解する方法；電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ分解する方法；熱フィラメントによる加熱によって熱分解する方法等が挙げられる。

【0017】ただし、プラスチックフィルム基材を用いる場合、直流を印加する方法では、プラスチックフィルム基材が絶縁物であるためプラズマが発生し難く好ましくない。また、熱フィラメント法を用いる場合では、フィラメントを500℃以上と高温にしなければならないため、基板の耐熱性によっては好ましくない場合がある。

【0018】一方、マイクロ波プラズマ法や電子サイクロトロン共鳴によってプラズマを分解する方法は、成膜速度が速く、成膜温度を低くできるので好ましい。また、高周波プラズマを用いる方法は、大面積の樹脂フィルムに成膜する場合に好ましい。

【0019】このダイヤモンド状炭素膜を形成するための原料ガスとしては、炭素と水素を含有する原料ガスが使用される。炭素と水素を含有する原料ガスとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン系ガス；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン系ガス；ベンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス；アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン系ガス；ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素系ガス；シクロプロパン、シクロヘキサン等のシクロアルカン系ガス；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系ガス；メタナール、エタナール等のアルデヒド系ガス等が挙げられる。上記ガスは単独で使用されても良いし、二種以上が併用されても良い。

【0020】また、他の原料ガスとしては、上記炭素と水素を含有する原料ガスと水素ガスの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等炭素と酸素のみから構成されるガスと上記ガスの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等炭素と酸素のみから構成されるガスと水素ガスとの混合ガス；一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等炭素と酸素のみから構成されるガスと酸素ガス、水蒸気との混合ガスなどが挙げられる。

【0021】さらに、他の原料ガスとしては、上記炭素と水素を含有する原料ガスと希ガスとの混合ガスが挙げられる。希ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等が挙げられ、これらは単独で使用されても良いし、2種以上が併用されても良い。

【0022】これらの混合ガス中における水素ガス、酸素ガス（酸素含有ガス）、希ガスの混合量は、使用する成膜装置の種類、混合ガスの種類や成膜圧力等により変化する。従って、成膜されたダイヤモンド状炭素膜に含まれる水素濃度が、50原子%以下、好ましくは45原子%以下、より好ましくは40%以下であり、かつ、酸素濃度が2～20%、好ましくは2～15原子%、さらに好ましくは2～10原子%、とくに好ましくは2～5原子%となるように、それらの条件を調整することが必要である。

【0023】また、イオンビームスパッタリング法によりダイヤモンド状炭素膜を形成する際に用いられる炭素源としては、黒鉛、ダイヤモンド等の炭素同位体の固体があげられる。これらは水素ガスや希ガス雰囲気下のプラズマ中に設置して使用される。

【0024】以上のようにして形成されたダイヤモンド状炭素膜は、ラマン分光法によって確認することができる。また、この膜の水素及び酸素原子濃度はSIMS（二次イオン質量分光法）により確認することができる。

【0025】上記のダイヤモンド状炭素膜の膜厚は必要に応じて決定されるが、厚くなりすぎると基材フィルムとの密着性が悪くなったり、膜応力によりフィルムを變形させたり、透明性を悪化させるおそれがあるため、0.5μm以下が好ましく、0.1μm以下がより好ましく、0.05μm以下がさらに好ましい。

【0026】＜ダイヤモンド状炭素膜の成膜方法＞次に図面を参照しながら、上記ダイヤモンド状炭素膜を上記プラスチックフィルム上に成膜する方法の一つである高周波CVDによる成膜方法を説明する。

【0027】図1は、本発明のダイヤモンド状炭素膜を生成する装置の一例を示す模式図であり、プラズマ生成およびダイヤモンド状炭素膜を成膜する空間を提供する真空容器1、上記プラズマの生成時に原料ガスに高周波電圧を印加する高周波電極2、ダイヤモンド状炭素膜を成膜する対象としてSiウエハー9に貼り付けた上記プラスチックフィルムの基材フィルム3、高周波電源5から送られる高周波を整合する整合器4、他方の電極として機能するとともに基材フィルムを冷却する冷却板7、原料ガスを真空容器1に導入するガス導入管8とからなる。なお、6はSiウエハー9の温度を検知する熱電対である。

【0028】上記成膜装置において、まず、真空容器1内の冷却板7上に基材フィルム3を貼り付けたSiウエハー9を載置し、真空ポンプ（図示しない）により所定

真空度にする。このときの真空度は、他の不純物ガスの残留による成膜への影響をなくすために 10^{-4} Torr 以下であることが好ましい。

【0029】次いで、ガス導入管8から原料ガスを導入し、所定の圧力に保つ。このときの圧力は、 1×10^{-1} ~ 10 Torr であることが好ましい。この原料ガスは、高周波電極6と冷却管7との間で生じる電圧が印加されるとプラズマ化し、その結果、炭素含有の活性種が生じる。この活性種が基材フィルム3表面に付着してダイヤモンド状炭素膜を形成する。

【0030】上記基材フィルムの温度制御は、液体あるいは気体の循環方式、赤外線、通電加熱等の方法によって行われるが、少なくとも基材フィルムのガラス転移点以下に保持されるのが好ましく、そのために熱容量の大きい液体の循環方式が好ましい。この際、循環させる液体としては、所定の温度に加温あるいは冷却された液体が挙げられ、循環される液体としては、水、エチレングリコール（不凍液）、アルコール類、さらに極低温化する場合には、液体窒素、液体ヘリウム等が好適に使用される。

【0031】また、高周波電極より印加する高周波の周波数は、通常 $4 \sim 100$ MHz、好ましくは $4 \sim 13.56$ MHz であり、出力は通常 $20 \sim 300$ W、好ましくは $100 \sim 200$ W である。

【0032】さらに、成膜中、基材への直流バイアス印加は、使用できる原料ガスの許容組成範囲を広げたり、膜質を良くするために好ましい。印加される直流バイアス値としては、 $-500 \sim 100$ V が好ましく、 $-400 \sim 10$ V がさらに好ましい。

【0033】ここでは、図1に示したような高周波CV Dによる成膜方法を例に挙げて説明したが、他の方法による成膜、たとえばイオンビームスパッタリング装置などによりダイヤモンド状炭素膜を形成してもよい。

【0034】

【実施例】

*

	ガスバリアー性		透明性		
	透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$)	光線透過率 (%)	H A Z E (%)	b 値
実施例	2.4	0.5	82.8	2.9	5.6
比較例 (市販品)		1.5			

【0038】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、酸素や水蒸気のバリア性が良好であるため、使い捨てカイロ、金属粉

*（実施例1）厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東セロ株式会社製「OPET」）をSiウエハーに貼り付けた後、図1に示す真空容器1内の冷却板7上に載置し、真空容器内を 1×10^{-4} Torr に減圧した。次いで、ガスを導入管8より導入する。原料ガス C_2H_2 を 50 sccm に設定し、真空容器1内の圧力を 5×10^{-1} Torr にした後、周波数 13.56 MHz 、 150 W の高周波電力を印加することによって、2分間成膜を行った。

10 【0035】得られた膜の透過電子顕微鏡により決定される膜厚は、約 $0.1 \mu\text{m}$ であった。また、得られた膜をラマン分光法で評価した結果、ダイヤモンド状炭素膜であることが確認され、ラザフォード後方散乱を用いて決定された膜の組成では、ダイヤモンド状炭素膜には水素が45原子%、酸素が5原子%含まれていた。さらに、原子間力顕微鏡をもちいて膜表面の凹凸を観察した結果、いずれの $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の視野内でも R_{max} は $0.01 \mu\text{m}$ であった。

20 【0036】上記のようにしてダイヤモンド状炭素膜を形成した積層フィルムの評価を、以下の方法により行い、結果を表1に示す。また、市販の使い捨てカイロ用包装フィルムの酸素透過度の測定結果もあわせて示す。

（1）透湿度

MOC CON 社製ガス透過率測定装置を使用して、 40°C 、相対湿度90%の条件で測定した。

（2）酸素透過度

ヤナコ社製ガス透過率測定装置を使用して、 23°C の酸素雰囲気で行った。

（3）光線透過率、かすみ度（HAZE）、b 値（黄、青の割合）

積分球式ヘイズメータ（日本電色製ND-1001D）を用いて測定した。

【0037】

【表1】

末、スパッタリングターゲット、プリント回路基板等の包装フィルムに使用すれば、それらの長期保存が可能となる。また、透明性にも優れるため、内容物の変質状態

の目視確認が容易である。

【 0 0 3 9 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係わる積層フィルムを生成するための成膜装置を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 高周波電極

- * 3 S i ウエハーに貼り付けた基材フィルム
- 4 整合器
- 5 高周波電源
- 6 熱電対
- 7 冷却板
- 8 ガス導入管
- 9 S i ウエハー（シリコンウエハー）

*

【図 1】

